

487. W. Dieckmann und Fritz Breest: Notiz über das Verhalten von Carbonsäuren gegen Phenylisocyanat.

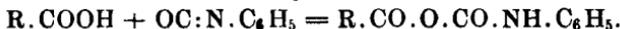
[Mittheilung a. d. chem. Laborat. der Akad. d. Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 13. August 1906.)

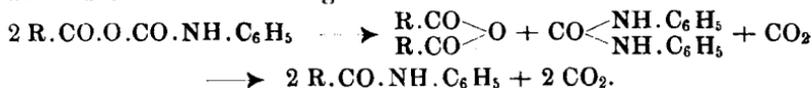
Der Parallelismus in den Reactionen des Phenylisocyanats und Essigsäureanhydrids veranlasste uns, beide Agentien auch in ihrem Verhalten gegen Lävulinsäure zu vergleichen, in der Erwartung, dadurch Einblick in den Bildungsmechanismus der Acetylävulinsäure<sup>1)</sup>, der auf Grund ihres Verhaltens und ihrer Bildungsweise die Constitution

$\text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2$   
 $\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{O} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{O} \text{---} \text{CO}$  zugeschrieben wird, zu gewinnen. Es zeigte sich, dass Phenylisocyanat ebenso wie Essigsäureanhydrid schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Lävulinsäure in Reaction tritt, dass aber dem resultirenden Additionsproduct nicht eine analoge Beständigkeit wie der »Acetylävulinsäure« zukommt.

Im Verfolg dieser Beobachtung haben wir das Verhalten anderer Carbonsäuren gegen Phenylisocyanat geprüft und gefunden, dass bei gewöhnlicher Temperatur primär Additionsproducte gebildet werden, die zweifellos analog den aus Carbonsäuren und Essigsäureanhydrid entstehenden gemischten Säureanhydriden<sup>2)</sup> als gemischte Anhydride der Carbonsäuren und Phenylcarbaminsäure aufzufassen sind:



Diese Additionsproducte werden schon in der Kälte durch Wasser, Alkohol, Ammoniak etc. unter Regenerirung der Carbonsäure und Bildung von Diphenylharnstoff, Phenylcarbaminsäureester, Phenylharnstoff etc. gespalten. In isolirtem Zustand zeigen sie verschiedene Beständigkeit. Die Additionsproducte von Phenylisocyanat an Benzoësäure, Zimmtsäure und Hydrozimmtsäure sind bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich beständig und zerfallen nur sehr langsam, schneller beim Erwärmen bis etwa 100° — in Uebereinstimmung mit den Angaben Haller's<sup>3)</sup> über die Einwirkung von Phenylisocyanat auf Carbonsäuren — in Diphenylharnstoff und Säureanhydride, die erst bei höherer Temperatur (ca. 160°) mit einander unter Bildung von Säureanilid und Kohlensäure reagiren:



<sup>1)</sup> J. Bredt, Ann. d. Chem. 236, 225 [1886]; 256, 314 [1890]. — W. Autenrieth, diese Berichte 20, 3191 [1887].

<sup>2)</sup> W. Autenrieth, diese Berichte 20, 3191 [1887]; 34, 168 [1901].

<sup>3)</sup> Haller, Compt. rend. 114, 1326; 120, 1326; 121, 189. — s. a. E. Bénech, Compt. rend. 130, 920.

Die Phenylisocyanat-Additionsproducte einiger anderer Säuren, wie Essigsäure und Phenyllessigsäure, erleiden dagegen schon bei gewöhnlicher Temperatur einen ziemlich schnellen Zerfall, welcher der Hauptmenge nach nicht zu Diphenylharnstoff und Säureanhydrid, sondern direct zu Säureanilid und Kohlensäure führt:



Dass die Entstehung des Säureanilids in diesen Fällen nicht auf Umsetzung primär entstandenen Diphenylharnstoffs und Säureanhydrids zurückzuführen ist, ergibt sich daraus, dass nach unseren Beobachtungen Essigsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur nicht (und auch bei 100° nur sehr langsam) auf Diphenylharnstoff einwirkt.

Die für die Einwirkung von Phenylisocyanat auf Carbonsäuren von Haller aufgestellte Regel, nach der bei Temperaturen unter 100° Säureanhydride und Diphenylharnstoff, bei höherer Temperatur Säureanilide gebildet werden, ist nach diesen Beobachtungen dahin zu ergänzen, dass als primäre Reactionsproducte gemischte Anhydride der Carbonsäuren und Phenylcarbaminsäure entstehen, von denen einige — abweichend von der Haller'schen Regel — schon bei gewöhnlicher Temperatur direct in Säureanilid und Kohlensäure zerfallen.

Das Einwirkungsproduct von Phenylisocyanat auf Lävulinsäure verhält sich im Gegensatz zu der durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Lävulinsäure entstehenden »Acetyllävulinsäure«, die sich in ihrer Beständigkeit wesentlich von den gewöhnlichen, gemischten Carbonsäure-Essigsäure-Anhydriden unterscheidet<sup>1)</sup>, ganz analog den Phenylisocyanat-Additionsproducten anderer Carbonsäuren und ist demnach wahrscheinlich nicht als Analogon der »Acetyllävulinsäure« von

der Constitution 
$$C_6 H_5. HN. CO. O \begin{array}{c} \diagup \\ CH_3. C. CH_2. CH_2 \\ \diagdown \end{array} O \cdots CO$$
, sondern als gemischtes

Lävulinsäure-Phenylcarbaminsäure-Anhydrid,  $CH_3. CO. CH_2. CH_2. CO. O. CO. NH. C_6 H_5$ , aufzufassen. Diesen Unterschied im Verhalten von Phenylisocyanat und Essigsäureanhydrid gegen Lävulinsäure kann man vielleicht durch die schon von anderer Seite discutirte Annahme deuten, dass als Zwischenproduct bei der Bildung der »Acetyllävulinsäure«

ein Additionsproduct 
$$H_3 C CO. O \begin{array}{c} \diagup \\ CH_3. C. CH_2. CH_2. COOH \\ \diagdown \end{array} O. CO CH_3$$
 entsteht, wäh-

rend die Bildung eines analogen Additionsproductes bei der Einwirkung von Phenylisocyanat auf Lävulinsäure nicht möglich ist.

<sup>1)</sup> Vergl. J. Brecht, Ann. d. Chem. 236, 225; 256, 315, u. W. Autenrieth, diese Berichte 20, 3191 [1887].

Ebenso wie Lävulinsäure bildet auch  $\beta$ -Benzoyl-propionsäure<sup>1)</sup> mit Phenylcyanat bei gewöhnlicher Temperatur ein leicht spaltbares Additionsproduct.

#### Experimentelles.

Lävulinsäure und Phenylisocyanat. Bringt man Lävulinsäure und Phenylisocyanat in molekularen Mengen zusammen, so erstarrt das zunächst entstehende flüssige Gemisch nach kurzer Zeit ( $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{3}$  Stunde) unter merklicher Temperaturerhöhung und Verschwinden des Phenylisocyanat-Geruchs ohne Kohlensäureentwicklung zu einer farblosen, festen Krystallmasse. Dieses Additionsproduct löst sich, frisch bereitet, ziemlich leicht in absolutem Aether auf. Durch Wasser wird es (unter vorübergehendem Wiederauftreten des Phenylisocyanatgeruches) in Lävulinsäure und Diphenylharnstoff, von Alkohol schon in der Kälte in Lävulinsäure und Phenylcarbaminsäureester, von Ammoniak in Lävulinsäure und Phenylharnstoff (Schmp. 147°) gespalten. In isolirtem Zustand ist das Additionsproduct bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich beständig und zerfällt nur sehr langsam (nach 2-tägigem Stehen war erst etwa  $\frac{1}{20}$  Mol. Kohlensäure abgespalten), schneller beim Erwärmen (bei 100° innerhalb etwa 1 Stunde) unter Abspaltung von Kohlensäure, in annähernd der für die Bildung von Diphenylharnstoff und Säureanhydrid berechneten Menge. In dem Rückstande, der (nach Abtrennung des in annähernd berechneter Menge gebildeten Diphenylharnstoffs durch Aufnehmen in Chloroform) bei Behandlung mit Sodalösung die Hauptmenge der angewandten Lävulinsäure zurücklieferte, war Angelicalacton nachweisbar. Auf die nähere Untersuchung des Reactionsproductes, in dem vermuthlich ein ähnliches Gemisch vorliegt, wie es nach T. Klobb<sup>2)</sup> bei der Einwirkung von Phenylisocyanat auf  $\beta$ -Benzoylpropionsäure entsteht, haben wir verzichtet.

Lävulinsäure-äthylester tritt mit Phenylisocyanat ebenso wie mit Essigsäureanhydrid<sup>3)</sup> nicht in Reaction.

$\beta$ -Benzoyl-propionsäure vereinigt sich mit Phenylisocyanat unter ganz analogen Erscheinungen wie Lävulinsäure zu einem Additionsproduct, das in seinem Verhalten dem aus Lävulinsäure erhaltenen vollkommen gleicht.

Phenyl-essigsäure und Phenylisocyanat. Die durch Versetzen von Phenylessigsäure mit der molekularen Menge Phenylisocyanat unter Temperaturerniedrigung entstehende Lösung erstarrt nach

<sup>1)</sup> Ueber die Einwirkung von Phenylisocyanat auf  $\beta$ -Benzoylpropionsäure bei höherer Temperatur vergl. T. Klobb, Bull. soc. chim. [3] 19, 389; 23, 520; Compt. rend. 130, 1254.

<sup>2)</sup> T. Klobb, loc. cit.

<sup>3)</sup> J. Brecht, Ann. d. Chem. 256, 336.

wenigen Minuten unter spontaner Erwärmung und Verschwinden des Phenylisocyanatgeruchs zu einem festen, farblosen Krystallbrei des Additionsproductes, das bei Einwirkung von Wasser, Alkohol, Ammoniak etc. unter Rückbildung der Phenylessigsäure gespalten wird. Der Zerfall des Additionsproductes unter Abspaltung von Kohlensäure verläuft schon bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb etwa 48 Stunden vollständig, dabei wird beträchtlich mehr als die auf Zerfall in Diphenylharnstoff und Säureanhydrid berechnete Menge Kohlensäure entwickelt, und der Rückstand besteht vorwiegend aus Phenylacetanilid (neben Diphenylharnstoff und Phenylessigsäureanhydrid).

**Essigsäure und Phenylisocyanat.** Das primär unter spontaner Erwärmung<sup>1)</sup> entstehende krystallisierte Additionsproduct zerfällt bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb von etwa 24 Stunden vorwiegend in Acetanilid und Kohlensäure, neben denen etwas Diphenylharnstoff und Essigsäureanhydrid entstehen.

**Hydrozimmtsäure und Phenylisocyanat.** Hydrozimmtsäure löst sich in der molekularen Menge Phenylisocyanat zunächst unter Abkühlung klar auf. Nach einigen Minuten erstarrt die Mischung unter spontaner Erwärmung zu einer festen, farblosen Krystallmasse, die bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam unter Kohlensäure-Abspaltung zerfällt (nach 8-tägigem Stehen war erst etwa  $\frac{1}{25}$  der berechneten Menge Kohlensäure abgegeben). Erwärmen bis ca. 100° führte unter Kohlensäure-Abspaltung zu Diphenylharnstoff und Hydrozimmtsäureanhydrid, während bei höherer Temperatur (ca. 160°) hauptsächlich Hydrozimmtsäureanilid resultierte.

0.2159 g Sbst.: 12.8 ccm N (18°, 722 mm).

$C_{15}H_{15}ON$ . Ber. N 6.22. Gef. N 6.51.

Von Wasser, Alkohol, Ammoniak u. s. w. wird das Additionsproduct unter Rückbildung von Hydrozimmtsäure schon in der Kälte gespalten.

Zimmtsäure und Benzoësäure bilden mit Phenylisocyanat feste Additionsproducte, die sich dem aus Hydrozimmtsäure erhaltenen völlig analog verhalten.

<sup>1)</sup> Die gleichen Resultate wurden hier wie in den anderen Fällen erhalten, wenn die Erwärmung durch Kühlung vermieden wurde.